

L3 ANSWER 30 OF 36 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
 AN 1989:77608 CAPLUS
 DN 110:77608
 TI Aqueous pigment dispersions stabilized with fatty acid-modified acrylic copolymers
 IN Aihara, Tetsuo
 PA Kansai Paint Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09D003-80
 ICS C08F299-00
 ICA C08F220-40; C08F220-54
 CC 42-6 (Coatings, Inks, and Related Products)
 Section cross-reference(s): 46

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63154769	A2	19880628	JP 1986-302603	19861218
AB	Storage-stable title dispersions useful esp. for glossy coatings comprise pigments, aq. media, and dispersants having good resin compatibility, obtained by copolymn. of fatty acid-modified (meth)acrylic monomers 5-95, (meth)acryloyloxy-, allyloxy, and/or arom. vinyl-terminated macromonomers 0.5-93, .alpha.,.beta.-unsatd. N-contg. monomers 2-90, .alpha.,.beta.-unsatd. carboxylic acids 0-20, and other .alpha.,.beta.-unsatd. monomers 0-91 parts. Safflower oil fatty acids were esterified with glycidyl methacrylate, and the resulting modified monomer 107, Aron MM 5B [vinyl-terminated poly(Bu acrylate) deriv.] 6, N-vinylpyrrolidone 126, and acrylic acid 11 part were polymn. in Butyl Cellosolve with radical initiators, and neutralized with Et3N to obtain a dispersant (I). Then 8.3 parts 40% aq. I was mixed with 200 parts TiO2 to form a title dispersion having viscosity 23 P initially and 23 P after 1 wk at 20.degree.. This dispersion 10, 40% aq. alkyd resin dispersion 23.4, and Dicine (Co drier) 0.2 part were mixed, applied to steel sheets, and dried 3 days at 20.degree. and 75% humidity to give a coating film 38 .mu.m thick, with gloss 95, and good adhesion and water resistance.				
ST	fatty acid modified acrylic dispersant; water thinned coating pigment dispersant; oil modified acrylic graft copolymer; pigment dispersant acrylic macromonomer copolymer				
IT	Pigments Carbon black, uses and miscellaneous RL: USES (Uses) (aq. dispersions, storage-stable, contg. fatty acid-modified acrylic graft copolymer dispersants)				
IT	Dispersing agents (amphoteric, fatty acid-modified (meth)acrylate polymers with unsatd. macromonomers and nitrogen compds. and acids, for pigments in aq. media)				
IT	Coating materials (glossy, paints, water-thinned, pigment dispersions for, stabilized with fatty acid-modified (meth)acrylic graft copolymers)				
IT	Polymerization (graft, of fatty acid-modified (meth)acrylates with unsatd. macromonomers and nitrogen compds. and acids, pigment dispersant manuf. by)				
IT	Fatty acids, esters RL: USES (Uses) (linseed-oil, esters, alkyd resins, coatings, aq. pigment dispersions)				

for)

IT Monomers
 RL: USES (Uses)
 (macromol., vinyl-terminated, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylates and nitrogen compds. and acids, aq. pigment dispersants)

IT Fatty acids, esters
 RL: USES (Uses)
 (safflower-oil, esters, with (meth)acrylate compds., polymers with unsatd. **macromonomers** and nitrogen compds. and acids, triethylamine salts)

IT Amines, polymers
 RL: USES (Uses)
 (unsatd., polymers, with fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and acids, aq. pigment dispersants)

IT Carboxylic acids, polymers
 RL: USES (Uses)
 (unsatd., polymers, with fatty acid-modified (meth)acrylates and unsatd. **macromonomers** and nitrogen compds., triethylamine salts)

IT 1328-53-6, C.I. Pigment Green 7 13463-67-7, Titanium oxide (TiO₂), uses and miscellaneous 51274-00-1, C.I. Pigment Yellow 42
 RL: USES (Uses)
 (aq. dispersions, storage-stable, contg. fatty acid-modified acrylic graft copolymer dispersants)

IT 26634-89-9, Butyl methacrylate-methyl methacrylate-styrene copolymer 118816-38-9D, linseed oil fatty acid esters
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (coatings, glossy, aq. pigment dispersions for)

IT 79-10-7D, 2-Propenoic acid, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and nitrogen compds., triethylamine salts 88-12-0D, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and acids, triethylamine salts 97-88-1D, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and nitrogen and acids, triethylamine salts 106-91-2D, safflower oil fatty acid esters, polymers with unsatd. **macromonomers** and nitrogen compds. and acids, triethylamine salts 121-44-8D, Triethylamine, salts with copolymers of fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and nitrogen compds. and acids 868-77-9D, safflower oil fatty acid esters, polymers with unsatd. **macromonomers** and nitrogen compds. and acids, triethylamine salts 1072-63-5D, 1-Vinylimidazole, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and acids, triethylamine salts 1484-13-5D, N-Vinylcarbazole, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylate and unsatd. **macromonomers** and acids, triethylamine salts 9003-49-0D, Butyl acrylate homopolymer, vinyl-terminated, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylates and unsatd. nitrogen compds. and acids, triethylamine salts 9011-14-7D, PMMA, vinyl-terminated, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylates and unsatd. nitrogen compds. and acids, triethylamine salts 117742-15-1D, Aron MM 5B, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylates and unsatd. nitrogen compds. and acids, triethylamine salts 117742-16-2D, Aron MM 5M, polymers with fatty acid-modified (meth)acrylates and unsatd. nitrogen compds. and acids, triethylamine salts
 RL: USES (Uses)
 (dispersants, for pigments in aq. media)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-154769

⑬ Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)6月28日
C 09 D 3/80	P F Y	7224-4J	
C 08 F 299/00	M R N	7445-4J	
// C 08 F 220/40	M M V	8620-4J	
220/54	M N C	8620-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 水性顔料分散液

⑯ 特 願 昭61-302603

⑰ 出 願 昭61(1986)12月18日

⑱ 発 明 者 相 原 哲 夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

水性顔料分散液

2. 特許請求の範囲

顔料、分散剤及び水性媒体からなる水性顔料分散液において、該分散剤が

(A) 袖脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体

5~95重量部

(B) アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニルから選ばれる少なくとも1種のビニル重合性官能基を片末端に有するマクロモノマー 0.5~93重量部

(C) α 、 β -エチレン性不飽和含窒素単量体

2~90重量部

(D) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸

0~20重量部

及び

(E) 上記(A)~(D)以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体 0~91重量部

を共重合することにより得られる共重合体の水性

化物であることを特徴とする水性顔料分散液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な分散剤を用いた製造が容易で、かつ貯蔵安定性にすぐれた水性顔料分散液に関する。

従来、顔料を含むエマルション塗料及び水溶性樹脂塗料等の水性塗料において、製造時の顔料の分散性や貯蔵中の顔料の凝集・沈降に基づく塗面の着色効果の低下、フラッディング(浮き)、フローティング(浮きまだら)、光沢の低下など好ましからざる現象が起こることはよく知られている。このため、一般には顔料を予め分散剤で分散した水性顔料分散液を調整しておき、このものを被着色水性塗料に混合・分散して水性塗料の着色が行なわれている。

従来の該水性顔料分散液には界面活性剤の如き低分子量化合物が分散剤として使用されているが、該分散剤による弊害、すなわち塗膜性能または塗膜状態が低下する二次的な悪影響が避けられず、最近では分散剤としてオリゴマーまたは中程

度の分子量を有する重合体を用いて塗膜性能等の低下を抑えているのが実情である。

しかしながら、分散剤としてオリゴマーや重合体を用いる場合、その使用量が低分子界面活性剤に比較して多量となり、また、得られる水性顔料分散液の使用が水性塗料に用いられる結合剤の種類によって制限を受ける等の欠点がある。このことは塗料の製造面での合理化に逆行し、そのため各種の水性塗料に共通な水性顔料分散液の開発が強く要望されている。

従来、少量で顔料の易分散ができ、各種の水性樹脂と相溶性を有し、しかもそれ自体高分子で水性塗料の塗膜性能の低下をきたすことのない分散剤成分としては、本出願人自身油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体と含窒素単量体及びエチレン性不飽和カルボン酸を共重合によって得られる共重合体(特開昭59-227940号公報)を提案した。

しかしながら、上記の分散剤を用いて得られる水性顔料分散液は、製造時の顔料分散性に優れる

なくとも1種のビニル重合性官能基を片末端に有するマクロモノマー(以下、このものを単に「マクロモノマー」ということがある)

0.5～93重量部

(C) α 、 β -エチレン性不飽和含窒素単量体

2～90重量部

(D) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸

0～20重量部

及び

(E) 上記(A)～(D)以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体

0～91重量部

を共重合することにより得られる共重合体の水性化物であることを特徴とする水性顔料分散液が提供される。

本発明によれば、上記の共重合体は油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体に由来する油脂脂肪酸及びマクロモノマーに由来する長鎖成分が親水性の含窒素単量体及びエチレン性不飽和カルボン酸を含む主鎖と分離した形態で結合した構造を有しており、このものを用いて水中に顔料分散する

ものの、該分散液の長期間の貯蔵において、顔料同士が凝集して部分的又は全体的に固いケーシング状態となり、このものを攪拌機等で再分散しても貯蔵前の状態にもどすことが不可能となって、このものが塗膜にブツ、光沢低下等の欠陥をもたらすという問題点をもっていた。

本発明者は、水性顔料分散液の分散剤として、前記の単量体成分と長鎖のマクロモノマーとを組合わせて得られる共重合体を用いると、前記共重合体の有する易分散性、相溶性、塗膜性能等の優れた性質を損なわずに水性顔料分散液の貯蔵安定性を改良することがわかり本発明を完成するに至った。

かくして、本発明に従えば、顔料、分散剤及び水性媒体からなる水性顔料分散液において、該分散剤が

(A) 油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体

5～95重量部

(B) アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニルから選ばれる少

と、該共重合体の有する官能基が顔料粒子に吸着又は付着するとともに、一方で該共重合体の主鎖と分離した側鎖、特にマクロモノマーに由来する長鎖成分が他の共重合体の該長鎖成分とからみ合って顔料粒子のまわりをかこみ疎水性の強いバリアー層を形成して安定な水性顔料分散液を得ることができるものである。該水性顔料分散液は、上記の如く顔料と水との間に疎水性で、しかもそれ自体、耐加水分解性に優れた成分を有するバリアー層でかこまれるため水、アルカリ等の物質による侵入を阻止し、かつ該バリアー層は立体障害の大きな成分からなり顔料同士の接近を阻げるため、沈降、凝集のない貯蔵性に優れた性質を示す。また、該共重合体中の長鎖成分は、本発明に用いるマクロモノマー成分を使用することによって容易にかつ確実を導入することができる。さらに、該分散液は酸価が低いことすなわちカルボキシル基の量が少ないことにより耐水性等の性能において優れた着色塗膜を得ることができる。

以下、本発明の水性顔料分散液に用いられる分

散剤についてさらに詳細に説明する。

(A) 油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体

本発明の分散剤に使用する油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体は、例えば、特開昭60-81252号公報に記載のものを使用することができ、例えば、乾性油脂脂肪酸、半乾性油脂脂肪酸、不乾性油脂脂肪酸等の油脂脂肪酸を該油脂脂肪酸のカルボキシル基と反応しうる官能基を含有する(メタ)アクリル単量体と反応させることによって製造されたものが挙げられる。

使用しうる代表的な油脂脂肪酸としては、例えばサフラワー油脂脂肪酸、アマニ油脂脂肪酸、ダイズ油脂脂肪酸、ゴマ油脂脂肪酸、ケシ油脂脂肪酸、エノ油脂脂肪酸、麻実油脂脂肪酸、ブドウ核油脂脂肪酸、トウモロコシ油脂脂肪酸、トール油脂脂肪酸、ヒマワリ油脂脂肪酸、綿実油脂脂肪酸、クルミ油脂脂肪酸、ゴム樹油脂脂肪酸、キリ油脂脂肪酸、オイシシカ油脂脂肪酸、脱水ヒマシ油脂脂肪酸、ハイジエン油脂脂肪酸、等の乾性油及び半乾性油脂脂肪酸；及びヤシ油脂脂肪酸、オリブ油脂脂肪酸、ヒマシ油脂脂肪酸、水素化ヒマシ

ル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等を例示することができる。

(B) マクロモノマー

本発明で使用するマクロモノマーは、ビニル系重合体を、分子主鎖とし、該主鎖の片末端にアクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニル等のラジカル重合性の不飽和基を有するものである。

また、上記の分子類を構成する成分としては、例えば、下記に示す1種もしくは2種以上の単量体を単一重合もしくは共重合して得られるものである。

(1) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタク

リル酸、パーム油脂脂肪酸等の不乾性油脂脂肪酸；が挙げられ、これら油脂脂肪酸はそれぞれ単独で又は2種以上混合して使用することができる。

上記脂肪酸の使用量は、本発明により提供される水性顔料分散液に望まれる乾燥性や塗膜性能に応じて広範に変えることができるが、一般には、得られる重合体の重量を基準にして5~65重量%、好ましくは10~60重量%の範囲内に入る量で使用するのが有利である。

また、本発明においては、上記油脂脂肪酸の中でもヨウ素価が約100以上の乾性油脂脂肪酸及び半乾性油脂脂肪酸が得られる分散剤に常温における架橋乾燥性を付与せしめることができるので好適である。

かかる油脂脂肪酸が導入される(メタ)アクリル単量体としては、エステル残基部分に該油脂脂肪酸のカルボキシル基と反応しうる官能基、例えばエポキシ基、水酸基等を含有するアクリル酸又はメタクリル酸のエステル、具体的には、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチ

リル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₃~₁₂アルキルエステル；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₂~₆アルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₂~₆ヒドロキシアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₃~₁₂アルケニルオキシアルキルエステル。

(2) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン。

(3) ポリオレフィン系化合物：例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン。

(4) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロベニルケトン；酢酸ビ

ニル、ベオバモノマー（シェル化学製品）、ビニルプロピオネート、ビニルビバレートなど。

上記した単量体の中でも、重合率、共重合性等の観点からアクリル酸エステル、メタクリル酸、ビニル芳香族化合物等を使用することが好ましい。

本発明で使用するマクロモノマーの調製は、従来公知の方法に従い、例えば、上記の単量体を、例えば、チオグリコール酸等のカルボキシル基を有する連鎖移動剤及び、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤の存在下で重合反応させて得られる片末端にカルボキシル基を有するプレポリマー又は上記の単量体を、例えば、アゾビスシアノ吉草酸等のカルボキシル基を有するアゾ系重合開始剤及び第3級アミンの存在下で重合反応させて得られる片末端にカルボキシル基を有するプレポリマーを該プレポリマーのカルボキシル基と反応しうる官能基を有するビニル系単量体と反応せしめることによって行なうことができる。上記のビニル系単量体としては、代表的には、例えば、グリシジルアクリ

レート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリロイルオキシ又はメタクリロイルオキシ基を含有する単量体；アリルアルコール、アリルグリシジルエーテル等のアリルオキシ基を含有する単量体及びp-イソプロペニルフェニルグリシジルエーテル、p-ビニルフェニルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル基を含有する単量体等が挙げられる。

本発明で使用するマクロモノマーの分子量は、数平均分子量600～15,000の範囲、好ましくは1,000～10,000の範囲を有することができ、分子量が600未満の場合は、水性顔料分散液の貯蔵安定性に劣り、一方、分子量が15,000より大きい場合は、主鎖と側鎖の分子量のバランスがくずれて、顔料分散性、水性顔料分散液の貯蔵安定性に劣る。

また、上記したマクロモノマーとしては、例え

ば、アロンマクロモノマーMM-5AS（東亜合成樹脂社製、商品名、ポリスチレン-アクリルニトリル系）、アロンマクロモノマーMM-5M（同上社製、ポリメチルメタクリレート系）、アロンマクロモノマーMM-5B（同上社製、ポリブチルアクリレート系）等が挙げられる。

(C) α, β-エチレン性不飽和含窒素単量体

次に、本発明の分散剤に使用するα, β-エチレン性不飽和含窒素単量体(C)としては、1分子中に1個または複数個（通常4個まで）の塩基性窒素原子と1つのエチレン性不飽和結合を含有する単量体が包含され、代表的なものとしては、含窒素複素環を有する不飽和単量体及び（メタ）アクリル酸の含窒素誘導体が挙げられる。以下、これらの単量体について具体的に説明する。

[1] 含窒素複素環を有する不飽和単量体としては1～3個、好ましくは1又は2個の複素環原子を含む単環又は多環の複素環がビニル基に結合した単量体が包含され、特に下記に示す単量体を挙げるができる。

(I) ビニルピロリドン類；

例えば、1-ビニル-2-ピロリドン、1-ビニル-3-ピロリドンなど。

(II) ビニルピリジン類；

例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジンなど。

(III) ビニルイミダゾール類；

例えば、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾールなど。

(IV) ビニルカルバゾール類；

例えば、N-ビニルカルバゾールなど。

(V) ビニルキノリン類；

例えば、2-ビニルキノリンなど。

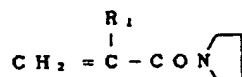
(VI) ビニルピペリジン類；

例えば、3-ビニルピペリジン、N-メチル-3-ビニルピペリジンなど。

(VII) その他；

例えば、式 $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CON} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (ここで、

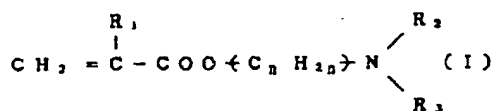
R_1 は水素原子又はメチル基の意味を表わす) で示される N - (メタ) アクリロイルモルホリンや、式



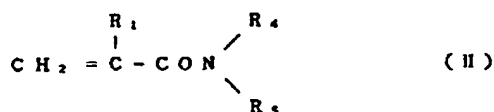
(ここで、 R_1 は前記の意味を表わす) で示される N - (メタ) アクリロイルピロリジンなど。

上記した含窒素複素環を有するビニル単量体の中でも好適なものは、ビニルピロリドン類、ビニルイミダゾール類及びビニルカルバゾール類であり、中でも環窒素原子が3級化されているものが好適である。

[2] (メタ) アクリル酸の含窒素誘導体には、(メタ) アクリル酸エステルのエステル部分に置換もしくは未置換のアミノ基を含むもの及び(メタ) アクリル酸のアミドが包含され、特に下記式(I)又は(II)



N - ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、 N - ヒソブチルアミノエチル(メタ) アクリレート、 N 、 N - ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリレート、 N 、 N - ジメチルアミノブチル(メタ) アクリレート、 N - プロピルアミノエチル(メタ) アクリレート、 N - ブチルアミノエチル(メタ) アクリレートなどが包含され、また上記式(II)の(メタ) アクリルアミドの例には、(メタ) アクリルアミド、 N - メチル(メタ) アクリルアミド、 N - エチル(メタ) アクリルアミド、 N - ブチル(メタ) アクリルアミド、 N 、 N - ジメチル(メタ) アクリルアミド、 N 、 N - ジエチル(メタ) アクリルアミド、 N 、 N - ジプロピル(メタ) アクリルアミド、 N - メチロール(メタ) アクリルアミド、 N - エトキシメチル(メタ) アクリルアミド、 N - ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、 N 、 N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどが包含される。これらの含窒素(メタ) アクリル系単量体としては、存在する窒素原子が3級化されているものが



上記各式中、 R_1 は前記の意味を表わし、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子又は低級アルキル基を表わし、 R_4 は水素原子又は低級アルキル基を表わし、 R_5 は水素原子、低級アルキル基、ジ(低級アルキル)アミノ低級アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基又は低級アルコキシ低級アルキル基を表わし、 n は2~8の整数を表わす。

で示されるアミノアルキル(メタ) アクリレート及び(メタ) アクリルアミドが適している。ここで「低級」なる語はこの語が付された基の炭素原子数が6個以下、好ましくは4個以下であることを意味する。

しかして、かかる含窒素(メタ) アクリル系単量体の具体例として、上記式(I)のアミノアルキル(メタ) アクリレートの例には、 N 、 N - ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、 N 、

最適であり、次いで2級化されているものも好適に使用される。

以上に述べた α 、 β -エチレン性不飽和含窒素単量体はそれぞれ単独で又は2種もしくはそれ以上組合わせて使用することができる。

(D) エチレン性不飽和カルボン酸

次に、本発明の分散剤に使用するエチレン性不飽和カルボン酸(D)は、カルボキシル基が結合する炭素原子とそれに隣接する炭素原子との間に付加重合性の二重結合を有する型の不飽和脂肪族モノマー又はポリカルボン酸で、炭素原子を3~8個、特に3~5個含有し且つカルボキシル基を1又は2個有するものが適しており、代表的には、下記一般式(III)



式中、 R_6 は水素原子又は低級アルキル基を表わし、 R_7 は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル基を表わし、 R_8 は水素原子

子、低級アルキル基又はカルボキシ低級アルキル基を表わす。

で示されるものが包含される。上記式(III)において、低級アルキル基としては炭素原子数4個以下のもの、殊にメチル基が好ましい。

かかる α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

(E) 他の α 、 β -エチレン性不飽和単量体

さらに、上記(A)~(D)以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体(E)としては、特に制約がなく、本発明の分散剤に望まれる性能に応じて広範に選択することができる。かかる不飽和単量体としては、例えば、前記のマクロモノマーの項に記載した、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル、アルケニルエステル、ヒドロキシアルキルエステル、アルケニルオキシエステル、

共重合を行なう場合の上記5成分の配合割合は、分散剤として望まれる性能に応じて変えることができるが、下記の割合で配合するのが適当である。

油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体(A) : 5~95重量部、好ましくは塗膜の乾燥性、塗膜性能の観点から10~85重量部、

マクロモノマー(B) : 0.5~93重量部、好ましくは、貯蔵安定性、顔料分散性の観点から、1~80重量部、

α 、 β -エチレン性不飽和窒素単量体 : 2~90重量部、好ましくは、顔料分散性の観点から3~90重量部、

α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸(D) : 0~20重量部、好ましくは水溶解性、塗膜性能上から2~18重量部、

上記(A)~(D)以外の不飽和単量体(E) : 0~91重量部、好ましくは塗膜性能の面から5~83重量部、

上記共重合反応は、有利には、溶液重合法に

ビニル芳香族化合物、ポリオレフィン系化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、ペオバモノマー、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート等が挙げられ、これらのうち、特に、アクリル酸又はメタクリル酸エステル及びビニル芳香族化合物が好ましい。

これら不飽和単量体は所望の物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、或いは2種又はそれ以上組合わせて使用することができる。


本発明に従えば、上記油脂脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体(A)、マクロモノマー(B)、 α 、 β -エチレン性不飽和含窒素単量体(C)、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸(D)及び不飽和単量体(E)は相互に共重合せしめられる。該共重合は、アクリル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等を用いて行なうことができる。

従って行なうことが好ましく、上記の4成分を適当な不活性溶媒中で、重合触媒の存在下に、通常約0~約180℃、好ましくは約40~約170℃の反応温度において、約1~約20時間、好ましくは約6~約10時間反応をつづけることにより行なうことができる。

使用する溶媒としては、該共重合反応中にゲル化が生じないように、生成する共重合体を溶解し且つ水と混和しうる溶媒を使用することが望ましい。特に水性顔料分散液を得るに際し除去することなくそのまま使用できるものが良い。かかる溶媒としては例えば、式 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$ 、[ただし、Rは炭素原子または炭素原子数1~8個のアルキル基を表わす]のセロソルブ系溶媒たとえばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブなど；式 $\text{HOCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{OR}$ 、[ただし、Rは上記

と同じ意味を有する]のプロピレングリコール系溶媒たとえばプロピレングリコールモノメチル

エーテルなど；式 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_m$ [ただし、 R_m は上記と同じ意味を有する] のカルビトール系溶媒たとえばジエチレングリコール、メチルカルビトール、ブチルカルビトールなど；式 $R_{11}\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{12}$ [ただし、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ炭素原子数 1～3 個のアルキル基を表わす] グライム系溶媒たとえばエチレングリコールジメチルエーテルなど；式 $R_{11}\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OR}_{12}$ [ただし、 R_{11} 及び R_{12} は上記と同じ意味を有する] のジグライム系溶媒たとえばジエチレングリコールジメチルエーテルなど；式 $R_{13}\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{CH}_3$ [ただし、 R_{13} は水素原子または CH_3 、もしくは C_2H_5 を表わす] のセロソルブアセテート系溶媒たとえばエチレングリコールモノアセテート、メチルセロソルブアセテートなど；式 $R_{14}\text{OH}$ [ただし、 R_{14} は炭素原子数 1～4 個のアルキル基を表わす] のアルコール系溶媒たとえばエタノール、プロパノールなど；並びに、ジアセトンアルコー


で表わされる酸またはエステル類たとえば酢酸、ギ酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシルなど；式 $R_{20}R_{21}\text{C}=\text{O}$ [ただし、 R_{20} 及び R_{21} はそれぞれ炭素原子数 1～8 個のアルキル基を表わす] および  で表わされるケトン類、たとえばメチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど；式 $R_{22}-\text{O}-R_{23}$ [ただし、 R_{22} 及び R_{23} は上記と同じ意味を有する] で表わされるエーテル類、たとえばエチルエーテル、ヘキシルエーテルなど；式 $R_{24}\text{OH}$ [ただし、 R_{24} は炭素原子数 5～11 個のアルキル基を表わす] で表わされるアルコール類、たとえばヘキサノールなどが挙げられる。

これら溶媒は、前記共重合 4 成分の合計重量の 15～90 重量%の範囲で使用することができる。

また、重合触媒としては、例えば、アゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、スルフィン酸類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、レドックス系および電離性放射線

ル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-3-メチル-ブタノール、が使用できる。

しかしながら、水に混和しない不活性溶媒もまた使用可能であり、かかる水-非混和性溶媒としては重合反応終了後に常圧又は減圧下での蒸留により簡単に除去できるよう沸点が 250℃以下のものが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、

式  [ただし、 R_{15} は水素原子又は炭素原子数 1～4 個のアルキル基を表わす] 又は式

 [ただし、 R_{16} 及び R_{17} はそれぞれ炭

素原子数 1～4 個のアルキル基を表わす] で表わされる芳香族炭化水素類、たとえばトルエン、キシレンなど；式 $R_{18}-\text{COO}-R_{19}$ [ただし、 R_{18} は炭素原子数 1～8 個のアルキル基を表わし、 R_{19} は水素原子または炭素原子数 1～6 個のアルキル基もしくはシクロヘキシル基を表わす]

等の通常のラジカル重合に使用できるラジカル開始剤が使用される。

本発明の水性顔料分散液の分散剤として使用される重合体は、前記の如く単量体 (A)～(E) を共重合することにより調製されるが、前記以外にも、前記単量体 (A) を除く単量体 (B)～(E) を共重合して得られるカルボキシル基含有共重合体を調製した後、該共重合体と、例えば、大豆油脂肪酸グリシジルエステル、サフラワー油脂肪酸グリシジルエステル、アブニ油脂肪酸グリシジルエステル等の脂肪酸のグリシジルエステルとを反応させることによっても得られる。

本発明においては生成する共重合体の分子量が変化しても実質的に満足できる水性顔料分散体が得られるが、分子量があまり低すぎると被着色水性塗料の塗膜物性の低下をきたすおそれがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、粘度を下げると共重合体の濃度が低くなり顔料の分散性が低下するので前記の共重合反応は、一般に、生成する共重合体の数平均分子量が約 1,000

～150,000、好ましくは約1,500～約100,000の範囲内になるまで行なうのが有利である。

かくの如くして生成せしめられる共重合体樹脂はそのまま又は溶媒を留去した後、水溶性化される。この水溶性化は、常法により、例えば該共重合体樹脂中に存在するカルボキシル基を従来公知の中和剤で中和処理することにより行なうことができる。用いうる中和剤としては例えば、アンモニア、アミン、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩または重炭酸塩等が挙げられる。該アミンとしては第1級、第2級又は第3級のアルキルアミン；第1級、第2級又は第3級のアルカノールアミン；およびシクロアルキルアミン等が使用できる。また、アルカリ金属の水酸化物としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなど；アルカリ金属の炭酸塩及び重炭酸塩としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどが使用できる。~~それら中和剤の中では、特に水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好適である。~~

散性能が得られないような場合には、親水性有機溶媒を併用することができる。該親水性有機溶媒としては前記重合体の製造で使用したものを単独もしくは混合して用いることができる。

また、本発明の水性顔料分散液に使用される顔料は、この種の顔料分散液において通常使用されている無機及び有機顔料であることができ、例えば無機顔料としては、(1)酸化物系(亜鉛華、二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒等)；(2)水酸化物系(アルミナホワイト、黄色酸化鉄等)；(3)硫化物、セレン化物系(硫化亜鉛、朱、カドミウムエロー、カドミウムレッド等)；(4)フェロシアン化物系(紺青等)；(5)クロム酸塩系(黄鉛、ジシクロクロレート、モリブデンレッド等)；(6)硫酸塩系(沈降性硫酸バリウム等)；(7)炭酸塩系(沈降性炭酸カルシウム等)；(8)硅酸塩系(含水硅酸塩、クレー、珪青等)；(9)磷酸塩系(マンガンバイオレット等)；(10)炭素系(カーボンブラック等)；(11)金属粉系(ア

→

該中和処理は、前記の如くして得られた共重合体樹脂又はその溶液に、上記中和剤又はその水溶液を加えて常法により容易に行なうことができる。中和剤の使用量は、一般に、樹脂中のカルボキシル基に対し0.1～2.0当量、好ましくは0.3～1.0当量である。

このようにして得られる水溶性化重合体は、顔料、分散剤及び水性媒体からなる水性顔料分散液における分散剤として使用される。

上記水溶性化重合体からなる分散剤の使用量は、顔料100重量部当たり一般に約1～500重量部、好ましくは約1～300重量部とすることができる。この範囲の上限を超えるときは水性顔料分散液の着色力と粘度のバランスが不均衡となる傾向がみられ、一方、下限を外れると顔料の分散安定性が低下しやすい。

本発明の水性顔料分散液において使用する水性媒体は、実質的には水であるが、必要に応じて、例えば分散剤の親水性の程度が低く充分な顔料分

ルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末等)等が挙げられ、また有機顔料としては、(1)ニトロソ顔料系(ナフトールグリーンB等)；(2)ニトロ顔料系(ナフトールエローS等)；(3)アゾ顔料系(リソールレッド、レーキレッドC、ファストエロー、ナフトールレッド、レッド等)；(4)染付レーキ顔料系(アルカリブルーレーキ、ロードミンレーキ等)；(5)フタロシアニン顔料系(フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー等)；(6)縮合多環顔料系(ベリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット、イソインドリノンエロー等)などが包含される。

本発明の水性顔料分散液中における前記顔料の含有量は特に技術的な制限がないが、一般には該分散液の重量を基準にして約2～90重量%である。

本発明の水性顔料分散液の調製は適当な分散装置中で上記の各成分を一括に混合することによって行なうことができ、用いることのできる分散装

型としては、通常塗料工業において使用されているボールミル、ロールミル、ホモミキサー、サンドグラインダー、シェーカー、アトライターなどが挙げられている。

本発明の水溶性顔料分散液には、更に必要に応じて、従来公知の界面活性剤や保護コロイドを加えることも可能である。

しかし、本発明の水溶性顔料分散液は、水性塗料および水性インキに用いられるアルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、マレイン化ポリブタジエン樹脂等の従来から公知の水溶性樹脂、水分散性樹脂、エマルション等との混和性がよく、これらの樹脂による制限が全くなく、いずれの樹脂からなる水性塗料の着色にも広く使用することができる。

上記した水性樹脂の具体例としては、例えばアルキド樹脂は従来の溶剤型のアルキド樹脂と同じ原料から合成され、多塩基酸、多価アルコール、油成分を常法により縮合反応させて得られるものである。アクリル樹脂は、 α 、 β -エチレン性不

導入してなる樹脂で、且つジメチロールプロピオン酸などを用いてカルボキシル基を導入したものである。

上記した水性樹脂を水溶性にして用いる場合には、樹脂の酸価が約35~200になるように合成され、このものをアルカリ性物質、例えば、水酸化ナトリウム、アミンなどで中和して水溶性塗料に供される。他方、これらの樹脂を自己分散型にして用いる場合には樹脂の酸価を約5~35の低酸価型樹脂とし、このものを中和して水分散型塗料に供される。

また、エマルションとしては、アニオン型もしくはノニオン型低分子界面活性剤を用いてアルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂を分散させて得られる乳化剤分散エマルション；上記界面活性剤を用いて(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、塩化ビニル等の単量体を乳化重合して得られる乳化重合エマルション；マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキド樹脂、

飽和酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸など)、(メタ)アクリル酸エステル(例えばアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなど)およびビニル芳香族化合物(例えばスチレン、ビニルトルエンなど)を共重合して得られるものである。エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂のエポキシ基と不飽和脂肪酸の反応によってエポキシエステルを合成し、この不飽和基に α 、 β -不飽和酸を付加する方法やエポキシエステルの水酸基と、フタル酸やトリメリット酸のような多塩基酸とをエステル化する方法などによって得られるエポキシエステル樹脂が挙げられる。

また、ウレタン系樹脂としては、ポリイソシアネート化合物(例えばトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等)を用い樹脂骨格中にウレタン基を

マレイン化脂肪酸変性ビニル樹脂、乾性油あるいは半乾性油脂脂肪酸変性アクリル樹脂などの水溶性樹脂を乳化安定剤として前記した単量体を乳化重合及びグラフト反応させて得られるソープフリーエマルションが挙げられる。

本発明の水溶性顔料分散液は、特に顔料分散能の劣る低酸価水分散性樹脂およびエマルションからなる水性塗料に対し配合するのに有効である。中でも酸化硬化性を有する低酸価水分散性樹脂およびエマルションに対し、特に効果が顕著である。

本発明の水溶性顔料分散液の水溶性塗料に対する配合割合は、該分散液中の顔料の種類や最終塗料に要求される着色の程度等に依存し広い範囲で変えることができるが、一般には、前述の水溶性塗料の樹脂分100重量部当り、顔料分散液は2~1,000重量部の範囲で配合することができる。

次に、実施例により本発明をさらに説明する。実施例中、部及び%は重量部及び重量%を示す。

実施例 1

(1-a) 下記の成分:

サフラワー油脂脂肪酸	236部
グリシジルメタクリレート	119部
ハイドロキノン	0.4部
テトラエチルアンモニウムブロマイド	0.2部

を反応容器に入れた。反応はかきまぜながら140~150℃の温度で行ない付加反応生成物を得た。エポキシ基とカルボキシル基の付加反応は、残存カルボキシル基の量を測定しながら追跡した。反応が完了するまでの約4時間かかった。

(1-b) n-ブチルセロソルブ350部を反応容器に入れ、加熱して120℃にした。次に以下に示す割合の混合物を、この溶液に約2時間かけて滴下した。反応は空素注入下で行なった。

上記(1-a)で得た脂肪酸変性単量体	107部
アロンマクロモノマーMM-5B (東亜合成社製)	6部
N-ビニルピロリドン	126部
アクリル酸	11部

を行ない本発明の水溶性顔料分散液(B)~(D)を得た。なお、チタン白以外の顔料は1時間分散を行なった。

得られた水性顔料分散液の性状をまとめて後記表-1に示す。

次に、水性顔料分散液(A)10部及び水分散型アルキド樹脂(アマニ油脂脂肪酸/ペンタエリスリトール/安息香酸/イソフタル酸/無水マレイン酸=903/705/1140/610/45(部)を原料とする油長30及び酸価16のアルキド樹脂をトリエチルアミンで1.0当量中和して得られる固形分40%溶液)23.4部からなる配合物を十分混合して水性塗料(1)を調製した。

同様にして後記表-2に示す顔料分散液及び水性樹脂からなる配合物を十分混合して水性塗料(2)~(6)を得た。得られた水性塗料の塗膜性能をまとめて後記表-2に示す。

実施例 2

(2-a) 下記の成分:

アゾビスジメチルバレロニトリル 17.5部

反応温度を120℃に保ち、反応溶液をかきまぜながら、上記の混合物を滴下した。滴下終了1時間後にアゾビスイソブチロニトリル2.5部を反応溶液に加え、さらに2時間後、アゾビスイソブチロニトリル2.5部を反応溶液に加え、その後2時間120℃に保ったまま反応を行なった。反応終了後未反応の単量体とn-ブチルセロソルブを減圧蒸留し、加熱残分70.2%、樹脂酸価35.4、ガードナー粘度(40% n-ブチルセロソルブ溶液)Kの共重合体溶液が得られた。さらに、この共重合体をトリエチルアミンで中和し(1.0当量中和)、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(I)を得た。

次に、この分散剤B.3部及びチタン白顔料(興化学社製チタン白B-5N)200部の混合物をRed Devil分散機を用いて0.5時間分散せしめて、本発明の水溶性顔料分散液(A)を得た。

同様にして後記表-1に示す配合で顔料の分散

サフラワー油脂脂肪酸	70.9部
ハイドロキノン	0.03部
n-ヘプタン	4.56部
ヒドロキシエチルメタクリレート	41.2部
ハイドロキノン	0.03部
ドデシルベンゼンスルホン酸	0.95部
トルエン	3.7部

の混合物を2時間かけて、160℃の反応容器内に滴下した。生成する縮合水を反応系から取り除き、反応生成物の酸価が5.5及びガードナー粘度がA₂になったら、反応容器を減圧にし、トルエン及びn-ヘプタンを減圧除去し、酸価5.0及びガードナー粘度A₁の脂肪酸変性アクリル系単量体を得られた。

(2-b) n-ブチルセロソルブ300部を反応容器に入れ、加熱して120℃にした。次に以下に示す割合の混合物を、この溶液に約2時間かけて滴下した。反応は空素注入下で行なった。

上記(2-a)で得た脂肪酸変性単量体	35部
アロンマクロモノマーMM-5M (東亜合成社製)	30部
n-ブチルメタクリレート	39部
N-ビニルピロリドン	125部
アクリル酸	11部
アゾビスジメチルバレロニトリル	18部

反応温度を120℃に保ち、反応溶液をかきまぜながら、上記の混合物を滴下した。滴下終了1時間後にアゾビスイソブチロニトリル2.5部を反応溶液に加え、さらに2時間後、アゾビスイソブチロニトリル2.5部を反応溶液に加え、その後2時間120℃に保ったまま反応を行なった。反応終了後未反応の単量体とn-ブチルセロソルブを減圧蒸留し、加熱残分を70.0%、樹脂酸価36.6、ガードナー粘度(40%n-ブチルセロソルブ溶液)Jの共重合体溶液が得られた。さらに、この共重合体をトリエチルアミンで中和し(1.0当量中和)、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(II)を得た。

このものをトリエチルアミン(1.0当量中和)で中和し、加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(III)を得た。

次に、得られた分散剤(III)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水溶性顔料分散液(F)を得た。

また、この顔料分散液(F)と後記表-2に示す水性樹脂を十分混合して水性塗料(8)を調製した。

上記顔料分散液(F)の性状及び水性塗料(8)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

実施例4

実施例3においてN-ビニル-2-ピロリドンの代わりにN-ビニルカルバゾールを同量使用した以外は実施例3と同じ条件下で重合反応を行ない、加熱残分71.2%、樹脂酸価32.7、ガードナー粘度(40%n-ブチルセロソルブ溶液)Mの共重合体溶液が得られた。次にこの

次に、得られた分散剤(II)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水溶性顔料分散液(E)を得た。

また、この顔料分散液(E)と後記表-2に示す水性樹脂を充分混合して水性塗料(7)を調製した。

上記顔料分散液(E)の性状及び水性塗料(7)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

実施例3

前記(1-a)で得た脂肪酸変性単量体	40部
アロンマクロモノマーMM-5M	45部
N-ビニル-2-ピロリドン	150部
アクリル酸	15部

のモノマー混合物を実施例1に記載の方法に従って重合反応させた。加熱残分70.4%、樹脂酸価45.4、ガードナー粘度(40%n-ブチルセロソルブ溶液)Kの共重合体溶液が得られた。

ものをトリエチルアミンで中和し(1.0当量中和)、加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(IV)を得た。

次に、得られた分散剤(IV)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水溶性顔料分散液(G)を得た。

また、この顔料分散液(G)と後記表-2に示す水性樹脂を充分混合して水性塗料(9)を調製した。

上記顔料分散液(G)の性状及び水性塗料(9)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

実施例5

実施例1においてN-ビニルピロリドンの代わりに1-ビニルイミダゾールを使用した以外は実施例1と同じ条件下で重合反応を行ない、加熱残分70.8%、樹脂酸価35.6、ガードナー粘度(40%n-ブチルセロソルブ溶液)Nの共重合体溶液が得られた。次にトリエチルアミンで中

和し(1.0当量中和)、加熱残分40%の水溶液からなる分散液(V)を得た。

次に、得られた分散液(V)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水溶性顔料分散液(H)を得た。

また、この顔料分散液(H)と後記表-2に示す水性樹脂を十分混合して水性塗料(10)を調製した。

上記顔料分散液(H)の性状及び水性塗料(10)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

比較例1

実施例1においてアロンマクロモノマーMM-5Bの代わりに、n-ブチルアクリレート同量部を使用し、実施例1と同様に重合を行い、加熱残分70.1%、樹脂酸価35.2、ガードナー粘度(40% n-ブチルセロソルブ溶液)Kの共重合体溶液を得た。さらにトリエチルアミンで中和し(1.0当量中和)、水を加えて、加熱残分

40%の水溶液からなる分散液(VI)を得た。

次に、得られた分散液(VI)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて水性顔料分散液(I)を得た。

また、この顔料分散液(I)と後記表-2に示す水性樹脂を十分混合して水性塗料(11)を調製した。上記顔料分散液(I)の性状及び水性塗料(11)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

表-1

項 目	実施例 顔料分散液	1				2	3	4	5	比較例1
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
分 散 液	(I)	8.3	18.2	7.5	8.0					
	(II)					8.3				
	(III)						8.3			
	(IV)							8.3		
	(V)								8.3	
	(VI)									7.5
顔 料	チタン白R-5M	200				200	200	200	200	
	カーボン黒		80							
	例フクロシアニン グリーン			90						90
	フビコエローXLO				85					
作 法	顔料/分散液 (固形分量比)	60/1	8/1	30/1	27/1	60/1	60/1	60/1	60/1	30/1
	顔料含有量(%)	74.8	27.5	52.2	54.8	75.0	74.8	74.8	74.7	52.2
	粘度 ¹² (cP)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	粘度(60rpm) ポイズ	23	30	3.1	20	23	21	23	15	14
貯蔵安定性	状態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	ハードケーク
	(20℃-1週間)	23	28	2.9	21	22	20	22	14	

表-2

項 目	実施例 水性塗料	1						2	3	4	5	比較例 1
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
顔料分散液	(A)	10	10	10								
	(B)				10							
	(C)					10						
	(D)						10					
	(E)							10				
	(F)								10			
	(G)									10		
	(H)										10	
	(I)											10
水性樹脂	水分散型アルキド樹脂	23.4			127.5	65.3	12.7	18.9	23.4	23.4	23.4	
	エマルジョン ^{※3} (a)		23.4									
	エマルジョン ^{※4} (b)			18.7								
顔料/樹脂 (固形分重量比)		0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.05/1.0	0.2/1	1.0/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0
塗膜性能	膜厚 (μ)	38	48	40	38	37	28	35	38	35	34	41
	光沢 (60°)	95	90	92	97	98	84	93	80	93	95	85
	ゴバン目付着性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	鉛筆硬度	B	F	F	B	B	B	B	B	B	B	HB

- ※1 チタン白 R-5N : 興化学社製酸化チタン
 カーボン MA : 三菱化成社製カーボンブラック
 マビコエロー XLO : チタン工業社製黄色顔料

- ※2 ASTM D1201-64 により測定

- ※3 実施例 1 で用いた水分散型アルキド樹脂の酸価を 60 にした樹脂の中和物 30 部を乳化安定剤として n-ブチルアクリレート 70 部を重合して得られたエマルジョン (固形分 40%)

- ※4 ドデシルベンゼンのナトリウム塩を乳化安定剤として、スチレン/メチルメタクリレート / n-ブチルメタクリレート = 35/15/50 からなるモノマー混合物を重合して得られたエマルジョン (固形分 50%)

〔塗膜性能試験〕

水性塗料 (1) ~ (11) に水性ドライヤー (大日本インキ社製商品名“ディクネート”、コバルト金属含量 3%) を樹脂固形分 100 部に対

し 1 部の割合で添加し、鉄鋼板に塗装した。20℃で、相対湿度 75% で 3 日間乾燥した後、試験に供した。

ゴバン目付着性 : 1mm 幅のゴバン目を 100 個作り、その上にセロファン粘着テープをはりつけそれを勢いよくはがして試験した。

耐水性 : 20℃の水道水に 2 日間浸漬して塗面状態を肉眼で調べた。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社